Über die

konstitutionelle Identität der wahren Nitroso- und der sogenannten Bisnitrosylverbindungen.

Zur Kenntnis der wasserfreien Blausäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät
(II. Sektion)

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Karl Gundlach.
aus Eisenach i. Th.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

Erlangen 1905.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Prof. Piloty am chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, sowie Herrn Geheimrat A. v. Baeyer für das meinem Studium entgegenbrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552301_0049

Inhaltsübersicht.

I. Über die konstitutionelle Identität der wahren Nitroso- und der sogenannten Bisnitrosylverbindungen.

Seite

A. Theoretischer Teil . . . . . 1—20

B. Experimenteller Teil . . . . . 21—49

1. Reduktion des 1,4 . Dichlor-1 . 4 . Dinitroso-cylohexamethylens . . . . . 21—26

2. Reduktion des Bisnitrosylbenzyls . . . . . 26—35

3. Reduktion des Bisnitrosocarons . . . . . 35—48

Zusammenfassung und Vergleich der Resultate . . 48—49

II. Zur Kenntnis der wasserfreien Blausäure.

1. Verseifung der wasserfreien Blausäure zu den Chlorhydraten des Formamids $HCONH_2 . HCl$ und $(HCONH_2)_2 . HCl$
Neue Darstellungsweise des freien Formamids 50—54

2. Wasserfreie Blausäure und conc. Schwefelsäure. Verbindung $HCONH_2 . H_2SO_4$ und deren Verhalten gegen Alkohole . . . . . 54—58

Abkürzungen der Titel der Zeitschriften.

Ber.: Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft.
Ann.: Liebigs Annalen der Chemie.
Journ. pr. Ch.: Journal für praktische Chemie.
Bl.: Bulletin de la Société Chimique de Paris.
A. ch.: Annales de Chimie et de Physique.

A. Theoretischer Teil.

Veranlasst durch das Fehlschlagen zahlreicher Versuche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete aliphatische Verbindungen echte Nitrosokörper zu erhalten[1]), kam Viktor Meyer schliesslich zu der Überzeugung, dass »in der Natur eine unüberwindliche Abneigung gegen die Bilduug wahrer Nitrosokörper, die die Gruppe NO an Kohlenstoff gebunden enthalten, bestehe[2]).« Auf Grund dieser Überzeugung änderte er sogar seine ursprüngliche Ansicht über die Konstitution der Pseudonitrole, und schrieb ihnen an Stelle der vorher von ihm bevorzugten Struktur

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} NO, \\ NO_2 \end{matrix}$$ die Formel $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}O{-}NO_2$$ zu.

Ferner war er geneigt, auch das von v. Baeyer zuerst beobachtete Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin[3]) von der Liste der Nitrosoverbindungen zu streichen.

Die Entdeckung des Nitrosochlorids des Terpenolacetates durch v. Baeyer selbst[4]), sowie die des Tetramethylaethylennitrosochlorids durch Thiele[5]),

---

[1]) Ber. 15, 3067; 16, 610; 21, 1293.

[2]) Ber. 21, 1293.

[3]) Ber. 7, 1638.

[4]) Ber. 27, 445.

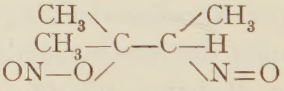
[5]) Ber. 27, 454.

— beide Verbindungen sind blaue monomolekulare Körper —, führten jedoch v. Baeyer dazu die Ansicht Viktor Meyers zu verwerfen, und diese beiden ebengenannten Körper, sowie auch das Nitrosobenzol, das inzwischen von Bamberger[1]) in reinem, festen Zustande dargestellt und näher untersucht worden war, als wahre Nitrosoverbindungen aufzufassen[2]).

Die Zahl der wahren Nitrosoverbindungen hat sich inzwischen bedeutend vergrössert, und es sind die Bedingungen für ihre Existenzfähigkeit durch Piloty und Mitarbeiter ermittelt worden.

Es zeigte sich, dass in erster Linie eine ausgesprochene Neigung zur Bildung wahrer Nitrosoverbindungen den Körpern eigen ist, welche den Stickstoff an ein im übrigen tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten.

Doch sind auch Nitrosoverbindungen, deren Nitrosogruppe an einem Kohlenstoffatom sitzt, das noch Wasserstoff gebunden hält, existenzfähig; Beispiele sind das Monochlornitrosoäthan $CH_3 . CHCl . NO$ (farblose Krystalle, geschmolzen und in Lösung tiefblau)[3]), das Trimethylaethylennitrosit[4])



(blaue Flüssigkeit, in festem Zustande weisse Krystalle),

---

[1]) Ber. 27, 1182, 1275, 1555.

[2]) Ber. 28, 650.

[3]) Ber. 35, 3113 (Piloty u. Steinbock); Dissertation H. Steinbock, Berlin 1899.

[4]) Ber. 35, 2327 (J. Schmidt).

Verbindungen, welche aber sehr leicht in Oxime oder Isonitrosoverbindungen sich umwandeln.

Als typische Beispiele seien aus der grossen Zahl der jetzt bekannten Nitrosoverbindungen noch das 2-Brom-2-Nitrosopropan (blaue Flüssigkeit, in Äther-Kohlensäuremischung blaue blättrige Masse)[1]), das 1,4-Dichlor-1,4-Dinitrosocyclohexan[2]) (blaue Krystalle, geschmolzen blau), das 2-Brom-2 Nitroso-3.3.-dimethylbutan[3]) (himmelblaue Krystalle), das Dimethyl-2.5.-nitroso-2-hexan[4]) (weisse Krystalle, geschmolzen tiefblau) herausgegriffen.

Diese Beispiele dienen gleichzeitig zur deutlichen Illustration der von Piloty zuerst gefundenen Thatsache, dass wahre Nitrosoverbindungen in 2 Modifikationen existieren, einer blauen, monomolekularen und einer farblosen bimolekurlaren.

Die farblosen, bimolekularen Nitrosoverbindungen dissociieren in Lösungsmitteln und erteilen denselben eine blaue Färbung, deren Intensität durch die Natur des betreffenden Körpers, die Art des Lösungsmittels und die Temperatur bedingt ist.

Eine Tabelle möge diese Verhältnisse noch übersichtlicher beleuchten.

Bromnitrosopropan	Blaue Flüssigkeit, mischt sich mit Äther in jedem Verhältnis; monomolekular.

---

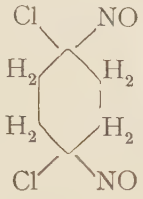
[1]) Ber. 31, 454 (Piloty).
[2]) Ber. 35, 3108 (Piloty u. Steinbock).
[3]) Ber. 35, 3097 (Piloty u. Stock).
[4]) Ber. 31, 457 (Piloty u. Ruff).

1,4 Dichlor-1,4-Dinitrosocyclohexan (cis-trans Form).	Dunkelblaue Krystalle; leicht löslich in Äther; monomolekular.
Pseudonitrole und Chlornitrosoäthan	Farblose Krystalle; geschmolzen und in ätherischer Lösung tiefblau; bimolekular; über O^0 in Lösung rasch dissociiert.
Nitrosoisobuttersäureester [1]).	Farblose Krystalle; schmelzen zu blauem Öl; lösen sich schwer in Alkohol; bimolekular; alkoholische Lösung in der Wärme tiefblau, bei Zimmertemperatur fast farblos.
Nitrosoisobuttersäureamid [2]).	Farblose Krystalle; schmelzen blau; Lösung in Wasser in der Siedehitze blau, bei Zimmertemperatur farblos; bimolekular; langsame Dissociation. In Äther sehr schwer löslich.
1.4. Dichlor 1.4. Dinitrosocyclohexan (cis Form) [3]).	Farblose Krystalle; schmelzen nur mit schwachem Stich ins Blaue, monomolekular; in Äther unlöslich; in Eisessig in der Siedehitze blaue Lösung, beim Abkühlen sofort farblos, langsame Dissociation.

---

[1]) Ber. 34, 1867 (Piloty u. Graf Schwerin).
[2]) Ber. 34, 1866 „ „ „ „
[3]) Ber. 35, 3109 (Piloty u. Steinbock).

Das letzte Glied dieser Reihe, das Dichlordinitrosocyclohexan, dem wie Piloty nachgewiesen hat, mit Bestimmtheit die Konstitution



(Nitrosogruppen in cis-Stellung) zukommt, zeigt ein Verhalten, welches dasselbe nach Molekulargewicht und Farbe der Lösung in Eisessig einerseits den wahren Nitrosoverbindungen, andernseits nach seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und Äther einer den Nitrosoverbindungen analogen Körperklasse an die Seite stellt.

Diese Körperklasse sind die sogenannten Bisnitrosylverbindungen, deren ersten Vertreter Behrend im Bisnitrosylbenzyl[1]) entdeckte, und denen v. Baeyer eine Reihe anderer gleichartiger, den Terpenderivaten angehörige Körper — es sei hier nur das am leichtesten zugängliche Bisnitrosocaron[2]) genannt — hinzufügte.

Auch von Dieckmann wurden dem Bisnitrosylbenzyl und Bisnitrosocaron analoge Verbindungen dargestellt, so der Bisnitroso.β.Ketopentamethylencarbonsäureester und der Bisnitroso.β.Ketohexamethylencarbonsäureester[3]).

In neuester Zeit hat Wieland eine Anzahl Bisnitrosokörper, die zum Teil der Klasse der Pseudo-

---

[1]) Ann. 263, 212.

[2]) Ber. 28, 641.

[3]) Ber. 33, 579.

nitrosite angehören, durch Einwirkung nitroser Gase auf geeignete Verbindungen gemischt-aromatischen Charakters erhalten [1]).

Die grosse äussere und innere Ähnlichkeit zwischen dem soeben hervorgehobenen Dichlordinitrosocyclohexan (cis-Form) und den sogenannten Bisnitrosylverbindungen möge die an die vorige sich anschliessende tabellarische Übersicht zeigen.

1.4 Dichlor 1.4-Dinitrosocyclohexamethylen.	Farblose Krystalle; schmelzen mit schwachem Stich ins Blaue; schwerlöslich in Alkohol und Äther; in Eisessig in der Siedehitze blaue Lösung, beim Abkühlen sofort farblos; langsame Dissociation; durch Eisessig-Salzsäure in das Oxim des Paradiketohexamethylens gespalten; unlöslich in wässrigen Alkalien und Säuren. Giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion; monomolekular.
Bisnitrosylbenzyl.	Farblose Krystalle; schmelzen unter schwacher Grünfärbung; schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig, sehr leicht in Chloroform mit grünblauer Farbe. Erhitzen mit Eisessig führt zu α-und-β-Benzaldoxim. Unlöslich in wässrigen Alkalien und Säuren. Giebt die

[1]) Ber. 36, 2559; Ann. 328, 154; Ann. 329, 225; Ber. 37, 1524.

	Liebermann'sche Reaktion; bimolekular.
d-Bisnitrosocaron.	Farblose Krystalle; schmelzen farblos; sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform mit gelblich grüner Farbe; von Mineralsäuren wird Caronbisnitrosylsäure abgespalten. Unlöslich in wässrigen Alkalien und Säuren. Giebt die Liebermann'sche Reaktion; bimolekular.
Bisnitroso-β-Ketopentamethylencarbonsäureester.	Farblose Krystalle; schmelzen unter vorübergehender Grünfärbung. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform. Die in der Kälte dargestellten Lösungen färben sich beim vorsichtigen Erwärmen deutlich blaugrün; Färbung verschwindet beim Abkühlen; zu starkes Erhitzen wirkt zerstörend. Spaltung mit Salzsäure liefert α-Oximidoadipinsäureester, vermutlich entstanden aus intermediär gebildeter Bisnitrosylsäure. Unlöslich in wässrigen Alkalien und Säuren. Giebt die Liebermann'sche Reaktion; bimolekular.

Die Färbungserscheinungen beim Schmelzen und Lösen der Bisnitrosylverbindungen, ferner die Fähigkeit der meisten die Liebermann'sche Nitrosoreaktion

zu zeigen, dürfen wir wohl unbedenklich als Kennzeichen der Nitrosonatur dieser Körper ansehen.

Diese Kennzeichen einer Nitrosonatur, vor allem aber das graduelle, aus den Tabellen deutlich ersichtliche, Fortschreiten von den eigentlichen blauen Nitrosoverbindungen über die farblosen Körper vom Typus des Nitrosoisobuttersäureesters und des Dichlordinitrosocyclohexamethylens (cis-Form) bis zu den typischsten sogenannten Bisnitrosylverbindungen legten die Vermutung nahe, wir könnten auch in den letzteren schwer oder gar nicht mehr dissociierende Nitrosoverbindungen vor uns haben, die konstitutionell nicht von wahren Nitrosoverbindungen verschieden seien.

Noch eine andere Klasse von Substanzen enthält dieselbe Gruppe N_2O_2, wie die Bisnitrosoverbindungen; es sind dies die Äther der untersalpetrigen Säure. Doch haben diese beiden Klassen nichts mit einander zu tun, wie die totale Verschiedenheit der Eigenschaften zeigt.

Benzylhyponitrit[1]) $(C_7H_7ON)_2$	Bisnitrosylbenzyl $(C_7H_7NO)_2$
Bimolekular; farblos; leicht löslich in Alkohol und Äther. Smp. 43—45° unter Zersetzuug. Explodiert beim raschen Erhitzen auf 60°.	Bimolekular; farblos; schwer löslich in Alkohol und Äther; Smp. 128—130° unter Zersetzung; nicht explosiv.

[1]) Ann. 292, 329 (Hantzsch u. Kaufmann).

Die anderen Bisnitrosylverbindungen sind dem Bisnitrosylbenzyl so ähnlich, dass wir auch für sie eine Konstitution als Äther der untersalpetrigen Säure ohne weiteres von der Hand weisen können.

Die oben ausgesprochene Vermutung zu beweisen, dass die wahren Nitrosoverbindungen und die sogenannten Bisnitrosylverbindungen nicht zwei unterschiedene Klassen von Körpern, sondern ein und dieselbe Art von Verbindungen sind, deren einzelne Individuen ihr verschiedenes Verhalten anderen Umständen verdanken, als sie die Natur der Nitrosogruppe begründet, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Als geeignet zum experimentellen Beweis wurde das Verhalten der Bisnitrosylverbindungen gegenüber reducierenden Mitteln gewählt, und zwar auf Grund folgender Betrachtung.

Wahre Nitrosoverbindungen — geschmolzen oder in Lösung blau —, werden durch nascierenden Wasserstoff leicht in Amidoverbindungen übergeführt[1]). Bisnitrosylverbindungen — aufgefasst als bimolekulare Nitrosoverbindungen — lassen in analoger Weise bei der Reduktion Bildung von Hydrazinderivaten erwarten.

Lässt man auf eine Verbindung, die durch Bildungsweise und Eigenschaften, insbesondere blaue Lösung in warmen Solventien, sich einerseits bestimmt als Nitrosoverbindung ansprechen lässt, andernseits durch ihr sonstiges Verhalten als Bisnitrosylverbindung sich charakterisiert, ein Reduktionsmittel

---

[1]) Ber. 7, 1638 (v. Baeyer); Ber. 26, 483 (Bamberger); Reduktion von Nitrosobenzol zu Anilin mit Zinn und Salzsäure.

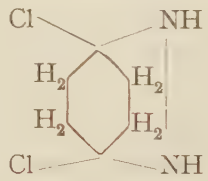
einwirken, und erhält man hierbei ein Hydrazinderivat, resultieren ferner bei der Reduktion der eigentlichen Bisnitrosylverbindungen Hydrazinderivate, und bekommt man ausserdem bei diesen letzteren gleichzeitig auch Amidoverbindungen infolge einer Spaltung der bimolekularen Nitrosogruppe, so wird die scheidende Grenze zwischen Nitroso- und Bisnitrosylverbindungen völlig verwischt, und man kann dies wohl als einen Beweis dafür betrachten, dass zwischen beiden Körperklassen kein konstitutioneller Unterschied besteht.

Ein Körper, der auf Grund von Bildungsweise und Verhalten, sowohl als Nitroso- wie als Bisnitrosokörper aufgefasst werden kann, ist das 1.4.Dichlor. 1.4.Dinitrosocyclohexamethylen (cis-Form).

Ein Rückblick auf die beiden tabellarischen Übersichten veranschaulicht das zur Genüge.

Es liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure einen Körper von der Zusammensetzung

$C_6H_{10}N_2Cl_2$
(Hydrazinderivat)



ausserdem einen Körper $C_6H_{12}N_2O_3 . HCl$.

Dem zweiten Körper, dessen eingehendere Untersuchung die geringe Ausbeute erschwerte, kommt sehr wahrscheinlich eine azoxyartige Stickstoff-Sauerstoffbindung zu. Dafür spricht, dass auch das Bisnitrosocaron bei der Reducktion mit Aluminiumamalgam in Chloroformlösung einen Körper lieferte, der nach dem Resultat der Analyse zwischen den beiden Stickstoffatomen der Nitrosogruppen noch ein Sauerstoffatom gebunden hält.

Das Bisnitrosylbenzyl gab bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam sowohl in Chloroformlösung, wie in ätherischer Suspension symmetrisches Dibenzylhydrazin und Benzylamin.

Das Bisnitrosocaron $C_{20}H_{30}O_2N_2O_2$ wurde von v. Baeyer schon mit Natriumamalgam in alkoholischer Suspension zu dem von ihm als Bisnitrin des Carons bezeichneten Körper $C_{20}H_{32}O_2N_2$[1]) reduciert.

Die Reduktion des Bisnitrosocarons mit Aluminumamalgam in Chloroformlösung führte zu dem schon erwähnten Azoxykörper

$$C_{10}H_{15}O-\overset{\diagup O \diagdown}{N-N}-O\,.\,C_{10}\,.\,H_{15}.$$

v. Baeyer hat sich gescheut das Caronbisnitrin als Hydrazinderivat aufzufassen; hierfür besteht aber kein Grund mehr. Denn das Caronbisnitrin bildet, ebenso wie die durch die Reduktion des Dichlordinitrosocyclohexamethylens und Bisnitrosylbenzyls erhaltenen Hydrazinderivate, ein sehr schwer lösliches, hochschmelzendes Chlorhydrat, und schliesst sich so denselben ungezwungen an.

Versuche, die Caronbisnitrosylsäure, die aus dem Bisnitrosocaron durch Spaltung mit Salzsäure entsteht[2]), sowie das ihr analoge Nitroso-β-Benzylhydroxylamin[3]) gleichfalls zu Hydrazinderivaten zu reduzieren, waren bis jetzt erfolglos.

---

[1]) Ber. 28, 644.

[2]) Ber. 28, 643 (v. Bayer).

[3]) Ann. 263, 217 (Behrend u. König).

Über die Konstitution der Bisnitrosylverbindungen.

Behrend, welcher den ersten Vertreter der Bisnitrosylverbindungen im Bisnitrosylbenzyl gefunden hat[1]), schrieb demselben zunächst die Konstitution

$$\begin{array}{l} C_7H_7—N—O \\ \qquad\quad\ \ | \quad\ | \\ C_7H_7—N—O \end{array}$$

später[2]) die Formel

$$\begin{array}{l} C_7H_7—N—O \\ \qquad\quad\ \ | \quad\ | \\ \qquad\quad O—NC_7H_7 \end{array}$$

zu, und nahm eine bimolekulare Nitrosogruppe an, ohne die in beiden Formeln ausgedrückte, bestimmte Vorstellung zu begründen.

Durch die in der zweiten Formel zum Ausdruck gebrachte Auffassung ist es seiner Ansicht nach leicht begreiflich, dass das Bisnitrosylbenzyl leicht in Benzaldoxim bezw. Derivate des Isobenzaldoxims übergeht, indem die primär gebildete Nitrosoverbindung sich sofort umlagert, ferner dass der Körper leicht und schön die Nitrosoreaktion giebt, dass er alkaliunlöslich ist und keine Salze bildet, sowie von wässrigen Mineralsäuren nicht verändert wird.

Behrens[3]) sprach sich unter Vorbehalt wieder für die Behrend'sche Formulierung

$$\begin{array}{l} C_7H_7N—O \\ \qquad\quad\ \ | \quad\ | \\ C_7H_7N—O \end{array},$$

die Kjellin[4]) als mit den Eigenschaften der

---

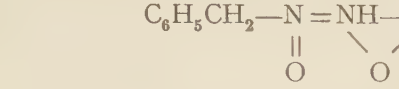
[1]) Ber. 23, 1776.

[2]) Ann. 263, 216.

[3]) Ann. 323, 265.

[4]) Ber. 30, 1971.

Bisnitrosylverbindungen nicht vereinbar, verworfen hatte, oder für eine Konstitution

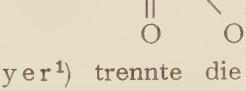


aus.

Veranlast wurde er zur Annahme dieser Formeln durch das eigentümliche Verhalten des Bisnitrosylbenzyls bei der Behandlung mit gasförmiger Salzsäure in Chloroformlösung. Hierbei liefert es Benzoylhydrazin, Benzalbenzoylhydrazin, einen Körper $C_{21}H_{20}N_2O$ von unbekannter Konstitution, Hydrazin, sowie Benzylchlorid, Benzaldehyd, Benzonitril?, sowie Harz.

Auf Grund einer derartigen, sehr kompliziert verlaufenden und tief eingreifenden Reaktion sichere Schlüsse auf die Konstitution des Bisnitrosylbenzyls zu ziehen, dürfte kaum möglich sein. Behrens sieht auch selbst diese Formelbilder »nur als vorläufige Spekulationen an, zu deren sicherer Begründung die bekannten Thatsachen noch bei weitem nicht ausreichen.«

Die Bildung des symmetrischen Dibenzylhydrazins bei der Reduktion des Bisnitrosylbenzyls spricht sogar entschieden gegen einen unsymmetrischen Aufbau



v. Baeyer[1]) trennte die farblosen Bisnitrosylverbindungen scharf von den wenigstens im flüssigen Zustande blauen oder grünen wahren Nitrosokörpern, und nahm in den Bisnitrosylverbindungen die Existenz einer besonderen »Bisnitrosogruppe N_2O_2« an.

[1]) Ber. 28, 650.

Er teilte die Bisnitrosokörper in drei Klassen ein, in 1. primäre (Beispiel: Bisnitrosylbenzyl), 2. sekundäre Beispiele: Limonennitrosochlorid, Bisnitrosylbenzhydryl[1]), 3. tertiäre (Beispiel: Bisnitrosocaron), je nachdem die »Gruppe N_2O_2« an primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen haftet.

Diese drei Klassen unterscheiden sich deutlich durch ihr Verhalten gegenüber Alkalien, indem die primären Bisnitrosylkörper durch diese in Aldoxime, die sekundären in Ketoxime übergeführt werden, während die tertiären durch Alkalien keine Veränderung erleiden.

Im Verhalten gegenüber Säuren zeigt sich dieser deutliche Unterschied nicht; denn sowohl tertiäre Bisnitrosoverbindungen, wie das Bisnitrosocaron und Bisnitrosomenthon[2]), als auch sekundäre, wie das Bisnitrosopulegon[3]) sind befähigt durch Spaltung mit Mineralsäuren Bisnitrosylsäuren zu liefern.

Der scharfe Unterschied zwischen den in gelöstem Zustande blauen oder grünen Nitrosokörpern und den eigentlichen Bisnitrosylverbindungen lässt sich kaum mehr aufrecht erhalten.

Denn sowohl das in der Wärme mit blauer Farbe in Lösung gehende Dichlordinitrosocyclohexamethylen, wie auch die eigentlichen Bisnitrosokörper Bisnitrosylbenzyl und Bisnitrosocaron geben ja bei der Reduktion analoge Hydrazinderivate.

Ein gewisser Unterschied gegenüber Reduktionsmitteln zeigt sich darin, dass die primäre Bisnitroso-

[1]) Ann. 278, 367 (Behrend u. Platner).

[2]) Ber. 28, 1586 (v. Baeyer).

[3]) Ber. 29, 1078 (v. Baeyer).

verbindung, das Bisnitrosylbenzyl, das Hydrazinderivat in geringer Ausbeute und nur unter Beobachtung grösserer Vorsicht liefert, während die tertiären weniger zur Spaltung der bimolekularen Nitrosogruppe neigen. Die sekundären Bisnitrosokörper wurden in dieser Beziehung noch nicht untersucht.

Vor kurzem hat Wieland[1]) die eigenartigen Polymerieverhältnisse der Nitrosoverbindungen» mit Hilfe der Partialvalenzentheorie Thieles zu erklären versucht.

Wieland nimmt an, »dass die auch im festen Zustande blauen, monomolekularen Nitrosokörper den Grenzwert intakter Partialvalenz R—N=O repräsentieren. Die Reihe schreitet über die dimolekularen, aber leicht dissociierenden Typen des Nitrosooktans, Nitrosobenzols u. a. bis hinauf zu den festgebundenen auch in Lösung dimolekularen Bisnitrosoverbindungen, die zwar auch noch in der Bindung der Nitrosogruppen auseinander gehen, bei denen aber auch je nach der Art des Eingriffs, unter Lösung des Bisnitrosokomplexes Übergang in ein neues, durch normale Valenzen zusammengehaltenes Gefüge stattfindet. Dieser Fall ist bei der Entstehung der Bisnitrosylsäuren und wohl auch bei der Abspaltung der untersalpetrigen Säure verwirklicht. Der obere Grenzwert für die Verkettung der Partialvalenzen dem eine Verbindung

[1]) Ann. 329, 247.

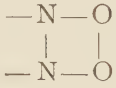
von der Art eines Hydrazoperoxydes entsprechen würde, die also nicht mehr in normaler Weise an der Stickstoffbindung auseinander gehen könnte, ist bis jetzt nicht bekannt geworden.«

»Die relative Beständigkeit solcher durch Partialvalenz zusammengehaltener Systeme wird eine Funktion der Stärke der Partialvalenz sein, und diese Stärke wird in vorläufig nicht bestimmbarer Weise von der chemischen Tönung des Moleküls abhängen«.

Wenn man diesen Wieland'schen Versuch, die Polymerisation der Nitrosoverbindungen bis zu Gebilden von einer Festigkeit, wie sie den Bisnitrosokörpern eigen ist, durch das Inkrafttreten von Partialvalenzen zu erklären, kritisch verfolgt, so ergiebt sich zunächst als das Charakteristische, dass die Kräfte, welche die Moleküle zusammenhalten (Partialvalenzen), ausgehen von zwei verschiedenen untereinander doppelt gebundenen Atomen zweier verschiedener Elemente, des Stickstoffs und des Sauerstoffs, und dass diese Kräfte gesättigt werden von ebensolchen, distinkten Partialkräften der beiden entsprechenden Atome eines zweiten Moleküls.

Es stellen also monomolekulare Nitrosoverbindungen den unteren Grenzwert vor, in welchem die Gruppe $-\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{N=O}}$ mit freien Partialkräften versehen ist, während bimolekulare Nitrosoverbindungen Zwischenstufen darstellen, in welchen die Gruppe $-\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{N=O}}$ von Partialvalenzen, die ein verschieden $-\overset{\vdots}{\underset{\vdots}{N=O}}$ festes Gefüge herbeiführen, zusammengehalten wird.

Der obere Grenzwert würde dann, wie Wieland ausgeführt hat, durch Verbindungen folgender Konfiguration dargestellt



Die Zwischenstufen muss man sich im Sinne der Thiele'schen Auffassung von der Natur der Partialvalenzen so vorstellen, dass mit dem Wachsen der Intensität dieser Valenzen eine allmähliche Verwandlung der doppelten Stickstoffsauerstoffbindung in eine einfache gleichen Schritt hält.

Als bis jetzt einzig mögliches Kriterium dafür, ob dieser obere Grenzwert erreicht ist, kann nur die Festigkeit der Partialvalenzen dienen, d. h. die Festigkeit, mit welcher die Gruppe N_2O_2 zusammenhält, und wenn man als Massstab dieser Festigkeit nimmt die Unmöglichkeit durch physikalische Mittel die Gruppe zu trennen, so wäre es willkürlich eine Verbindung wie das Bisnitrosocaron nicht als oberen Grenzwert anzuerkennen; denn in diesem Körper hält die Gruppe N_2O_2 so fest zusammen, dass sie durch physikalische Mittel nicht aufgespalten werden kann, und dass unter Umständen sogar eher die Stickstoffkohlenstoffbindung gelöst wird als diejenige zwischen den beiden Nitrosogruppen. Wenn man aber auch das Bisnitrosocaron nicht als den oberen Grenzwert anerkennen will, so muss sich diese Verbindung entsprechend der sehr gross gewordenen Festigkeit der Partialvalenzen und der damit weit fortgeschrittenen Auflösung der Stickstoffsauerstoffdoppelbindung zur einfachen doch mindestens sehr stark diesem oberen Grenzwert nähern. Da nun Verbindungen mit den Gruppen

$$\begin{array}{l} -N=O \\ \vdots \\ -N=O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} -N-O \\ | \quad | \\ -N-O \end{array}$$

offenbar zwei ganz verschiedene Körperklassen, die einen richtige Nitrosoverbindungen, die andern Derivate eines hypothetischen Hydrazoperoxydes sind, so müssen auch schon zwischen den dem letzteren Typus sich stark nähernden Grenzgliedern der Reihe und den entfernteren prinzipielle Unterschiede sich zu erkennen geben, welche sich nicht nur durch die mechanische Annäherung der NO-Gruppen erklären lassen.

Dies ist aber nicht der Fall; ausser der wachsenden Festigkeit, welche schon bei zweifellos wirklichen Nitrosoverbindungen sehr gross sein kann, existieren keine prinzipiellen Verschiedenheiten, und auch diese ist keine prinzipielle Verschiedenheit, da sie von Glied zu Glied ganz allmählich wächst.

Der Umstand, dass bei der Reduktion von Bisnitrosylverbindungen Abkömmlinge des Hydrazins entstehen, kann ebensowenig als Beweis dafür dienen, dass in diesen Körpern eine bestimmte Bindung zwischen den Stickstoffatomen statthat, wie die Bildung von Azoxybenzol durch Reduktion von Nitro- oder Nitrosobenzol den bimolekularen Zustand dieser Körper fordert.

Bevor also nicht Körper bekannt sind, welche zweifellos die Gruppe $\begin{array}{l} -N-O \\ | \quad | \\ -N-O \end{array}$ enthalten, und bevor wir nicht wissen, dass zwischen solchen Körpern und Bisnitrosoverbindungen von der Art des Bisnitrosocarons kein prinzipieller Unterschied besteht, kann in der Anwendung der Anschauung von Partialvalenzen auf diese letzteren keine befriedigende Erklärung erblickt werden.

Es ist eine solche Übertragung der Partialvalenztheorie auf die vorliegende Körperklasse auch vorläufig nicht nötig; denn der Stickstoff besitzt ja auch ohne Partialvalenz bekanntermassen ausser den drei Valenzen noch Kräfte, welche mindestens ebenso gut zur Erklärung der Polymerisationserscheinungen herangezogen werden können, wie hypothetische Partialvalenzen.

Bei Annahme von z. B. 4-wertigem Stickstoff würde ein Gebilde mit der Gruppe —NO—NO— entstehen. Die Festigkeit könnte auch hier ebensogut von der »chemischen Tönung des Moleküls« abhängen.

Man weiss ja, dass gerade mit Sauerstoff beladener Stickstoff die Neigung und Fähigkeit besitzt, solche Polymerisationserscheinungen herbeizuführen. Es sei nur erinnert an das Verhalten des Stickstoffdioxydes, das bei niedriger Temperatur zu dem Molekül N_2O_4 zusammentritt.

Man hat sich bisher vergeblich bemüht, eine Konstitutionsformel für das Stickstofftetroxyd zu finden, welche der merkwürdigen Eigenschaft dieses Körpers genügt, schon bei geringer Temperaturerhöhung in zwei Moleküle NO_2 zu zerfallen.

Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass die Polymerisationskraft der ganzen Gruppe als solcher eigentümlich ist, und dass die Moleküle in ähnlicher Weise zusammengehalten werden wie die Moleküle eines Salzes mit den Wassermolekülen ihres Krystallwassers.

Die Kraft, mit der dies in den letzteren Fällen geschieht ist ja, wie viele Beispiele zeigen, ganz verschieden. Man braucht nur an das Kupfersulfat zu denken, das vier Moleküle Krystallwasser sehr leicht

verliert, das letzte mit grosser Zähigkeit zurückhält, und nach dem Verluste mit grosser Kraft wieder anzuziehen bestrebt ist.

Ein noch besseres Beispiel bieten uns die Salze der Purpursäure, bei denen der blosse Wechsel der Base die grössten Unterschiede im Festhalten des Krystallwassers bewirkt.

Während das Ammoniumsalz schon über Schwefelsäure das Wasser äusserst leicht abgiebt, hält das saure Natriumsalz dieses bis zur partiellen Zersetzung (bei 160°) zurück.

Dass die mit den Nitrosogruppen verbundenen, so verschiedenartigen Reste, den Zusammenhalt der Moleküle in gleicher Weise beeinflussen können, ist also nicht unwahrscheinlich.

Es scheint demnach das Problem, die Art der Kräfte zu ermitteln, welche hier wirksam sind, identisch zu sein mit demjenigen, eine Aufklärung der bisher nicht gelösten Frage zu geben, auf welche Art die grosse Klasse der sogenannten Molekülverbindungen zu Stande kommt.

Als es durch die obencitierte Mitteilung von O. Piloty[1]) wünschenswert geworden war, die bereits im Gange befindliche Untersuchung des 1.4. Dichlor.1.4.Dinitrosocyclohexamethylens auf weitere Bisnitrosoverbindungen ausdehnen zu können, hat Herr Geheimrat v. Baeyer freundlichst die Untersuchung des Bisnitrosocarons zur Verfügung gestellt.

Auch Herr Dr. Wieland hat mit Rücksicht auf die vorstehende Untersuchung in liebenswürdiger Weise Abstand genommen, die Bisnitrosylverbindungen in der gleichen Richtung zu bearbeiten.

---

[1]) Ber. 35, 3090.

B. Experimenteller Teil.

Reduktion des 1.4.Dichlor-1.4.Dinitrosocyclohexamethylens (cis-Form).

Das zur Reduktion verwendete 1.4.Dichlor.1.4.Dinitrosocyclohexamethylen (cis-Form) wurde aus dem blauen 1.4.Dichlor.1.4.Dinitrosocyclohexamethylen (cis-trans-Form) durch Behandeln mit Eisessig-Salzsäure erhalten. Die blaue Nitrosoverbindung war aus p.Diketohexamethylendioxim durch Oxydation mit Chlor erhalten worden [1]).

Das zur Darstellung des Dioxims verwendete p.Diketohexamethylen wurde aus Succinylobernsteinsäureäthylester nach der von v. Baeyer angegebenen Methode [2]) hergestellt.

Der Succinylobernsteinsäureäthylester [3]) wurde aus Bromacetessigester [4]) u. Natriumalkoholat gewonnen.

5 g staubfein verriebenes Dichlorbisnitrosocylohexan wurden in einem starkwandigen, mittelst Korkstopfen verschliessbaren Fläschchen mit 25 ccm concentrierter Salzsäure übergossen und tüchtig aufgeschlämmt. Unter zeitweiser guter Kühlung mit Eis-

[1]) Ber. 35, 3108 (Piloty u. Steinbock).
[2]) Ann. 278, 91.
[3]) Ann. 245, 74 (Mewes).
[4]) Ann. 213, 137 (Duisberg).

wasser und kräftigem Schütteln wurde sodann etwas mehr als die berechnete Menge Stanniol allmählich eingetragen.

Das Dichlorbisnitrosocyclohexan geht langsam in Lösung, wobei eine schwache Grünfärbung der Flüssigkeit zu beobachten ist.

Nach Beendigung der Reaktion, die daran zu erkennen ist, dass auf Zusatz von Wasser zu einer filtrierten Probe der salzsauren Flüssigkeit keine Trübung auftritt, wurde auf einer Nutsche abgesaugt, und Rückstand und Filtrat getrennt weiter behandelt.

Der auf der Nutsche verbleibende Rückstand — das Zinndoppelsalz der durch die Reduktion entstandenen Base — wurde in kaltem Wasser gelöst, und durch Schwefelwasserstoff alles Zinn als Zinnsulfür ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelzinns wurde die Lösung im Vacuum bei 40° zur Trockne verdampft. Es blieb eine weisse Krystallmasse zurück, die zur Reinigung in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit trocknem Äther gefällt wurde. Die Krystalle wurden mit Alkohol-Äther (1 : 1) nachgewaschen.

Zirka 1—2 mm grosse, scheinbar rhombische, wahrscheinlich monokline, säulenförmige Krystalle, die bei 222° unter starker Zersetzung schmelzen. Schon von 205° an tritt Braunfärbung ein. Die wässrige Lösung der Substanz reagierte schon in der Kälte ohne Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat unter Bildung von Chlorsilber; es lag also ein salzsaures Salz vor. Ausbeute 0,8 g.

Aus der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge liess sich ungefähr die gleiche Menge wesentlich unreinerer Substanz durch Eindampfen im Vacuum erhalten.

Aus dem salzsauren Salz wurde die Base durch Lösen des Salzes in kaltem Wasser und Fällen mit verdünnter Natronlauge freigemacht.

Zur Reinigung wurde sie aus wenig heissem, absoluten Alkohol umkrystallisiert.

Sie krystallisierte in unregelmässig verzweigten derben Prismen, die kampherartig auf dem Alkohol schwammen.

Die Base schmilzt unzersetzt bei 147°. Beim Trocknen verflüchtigt sie sich schon unter 100° unter Verbreitung eines anis- oder fenchelartigen Geruches und sublimiert in schönen langen Nadeln.

Auch mit Wasserdämpfen ist sie ziemlich flüchtig. Sie löst sich ziemlich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Methylalkohol, Ligroïn. Schwer löslich ist sie in Chloroform, unlöslich in Wasser.

Leichter und in etwas besserer Ausbeute als nach dem eben beschriebenen Verfahren lässt sich die Base ohne Isolierung des salzsauren Salzes in folgender Weise gewinnen.

Der bei der Reduktion des Dichlordinitrosocyclohexamethylens nicht in Lösung gehende Teil wird in kaltem Wasser gelöst und bei guter Kühlung durch Eiswasser mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt, dass alles Zinn des Zinndoppelsalzes als Stannit in Lösung geht. Die in Natronlauge unlösliche Base wird sodann abfiltriert und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute beträgt bei dieser Art der Gewinnung der Base 1,6 g aus 10 g Ausgangsmaterial.

Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich noch 2,5 g weniger reine Substanz durch Eindampfen im Vacuum erhalten.

Die Base ist das durch einfache Reduktion des Dichlordinitrosohexans $C_6H_8(NO)_2Cl_2$ entstandene Hydrazinderivat $C_6H_{10}N_2Cl_2$.

Für die Analyse wurde die aus absolutem Alkohol umkrystallisierte Substanz kurze Zeit bei 105° getrocknet.

$C_6H_{10}N_2Cl_2$

0,1344 g Subst. 0,1954 g CO_2
0,0734 g H_2O
0,155 g Subst. 22,2 ccm N (17,5°, 724 mm)
0,1169 g „ 0,1889 g AgCl

Ber. C 39,78 H 5,53 N 15,47 Cl 39,16
Gef. 39,65 6,07 16,07 39,9.

Das salzsaure Filtrat vom Reduktionsrückstand wurde in gleicher Weise wie der auf dem Filter verbliebene Teil mittelst Schwefelwasserstoff vollkommen vom Zinn befreit, und, nach dem Abfiltrieren des Schwefelzinns, im Vacuum bei 35° zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein bläulichweisser, etwas syrupöser Rückstand. Es wurde dieser in heissem absoluten Alkohol gelöst und von etwas ungelöst gebliebenem Salmiak abfiltriert. Das Filtrat wurde mit trocknem Äther gefällt. Von einer geringen Menge Salmiak, die bei Ätherzusatz nochmals ausfiel, wurde vor der vollständigen Fällung abfiltriert.

Die durch die Fällung erhaltene Krystallmasse wurde mit Alkohol-Äther (1 : 1) gewaschen. Ausbeute aus 5 g Ausgangsmaterial 1,5 g.

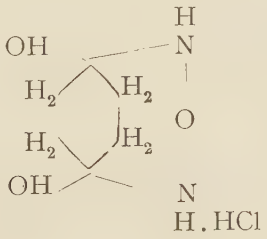
Zur Reinigung wurde der Körper aus ziemlich viel absolutem Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisiert.

Aus der alkoholischen, violett gefärbten Mutterlauge liess sich eine geringe Menge Substanz durch Fällen mit Äther wieder zurückgewinnen.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in ziemlich derben prismatischen Krystallen, die bei 151° unter verpuffungsartiger Zersetzung schmelzen. Schon von 140° an beginnen die Krystalle sich braun zu färben.

Der Körper ist chlorhaltig, und es lässt sich der Chlorgehalt schon in wässriger Lösung nachweisen und bestimmen.

Er stellt wahrscheinlich ein durch partielle Reduktion und Ersatz von Chlor durch Hydroxyl entstandenes Chlorhydrat eines azoxyartigen Derivates des Dichlordinitrosocyclohexamethylens dar, dem die Formel



zuzuerteilen wäre.

Eine nähere Untersuchung erschwerte bisher die geringe Ausbeute an vollkommen reiner Substanz.

Für die Analyse wurde die aus absolutem Alkohol umkrystallisierte, lufttrockene Substanz verwendet.

Als Formel berechnet sich aus dem Resultat der Analyse: $C_6H_{13}N_2O_3Cl$

0,1681 g Subst. 0,2269 g CO_2, 0,1082 g H_2O
0,1173 g „ 14,9 ccm N (14°, 729 mm)
0,1234 g „ 0,0903 g AgCl.

Ber. C 36,64 H 6,62 N 14,25 Cl 18,06
Gef. C 36,81 7,15 14,49 18,1.

Aus dem Körper mittelst Natronlauge die entsprechende Base freizumachen, gelang nicht. Der Körper löst sich sehr leicht in Natronlauge auf, scheint aber dabei Zersetzung zu erleiden.

Platindoppelsalze liessen sich weder von dem sauerstofffreien, noch von dem sauerstoffhaltigen Reduktionsprodukt erhalten.

Reduktion des Bisnitrosylbenzyls.

Das zur Reduktion verwendete Bisnitrosylbenzyl wurde nach der Vorschrift von Kjellin und Kuylenstjerna[1]) durch Oxydation einer zweiprocentigen wässrigen Lösung von salzsaurem β. Benzylhydroxylamin mittelst Bromwasser dargestellt.

Das β. Benzylhydroxylaminchlorhydrat wurde durch Oxydation von β. Dibenzylhydroxylamin[2]) zu Benzylisobenzaldoxim mit Eisessig-Bichromatgemisch[3]) und Spaltung des Benzylisobenzaldoxims in β. Benzyl-

[1]) Ber. 30, 1897.
[2]) Ann. 257, 216 (Behrend u. Leuchs.
[3]) Ann. 263, 191 (Behrend u. König).

hydroxylaminchlorhydrat und Benzaldehyd mittels conc. Salzsäure[1]) erhalten.

Da das durch Oxydation von β.Benzylhydroxylaminchlorhydrat mit Bromwaser erhaltene Bisnitrosylbenzyl, jedenfalls wegen seiner sehr feinkrystallinischen Beschaffenheit, im Gegensatz zu der Angabe von Behrend und König[2]) ziemlich schnell durch starke Salzsäure verändert wurde, und da ausserdem sowohl saure wie alkalische Agentien bei längerer Einwirkung den Körper leicht zu α- und β-Benzaldoxim aufspalten, wurde zur Reduktion Aluminiumamalgam benutzt.

Die Reduktion des Bisnitrosylbenzyls lässt sich sowohl in Chloroformlösung, wie auch in ätherischer Suspension ausführen.

Im ersten Falle erhält man, indem das Chloroform durch Salzsäureabspaltung sich an der Reaktion beteiligt, die Chlorhydrate des symmetrischen Dibenzylhydrazins bezw. Benzylamins, im zweiten die freien Basen selbst.

In beiden Fällen jedoch wird trotz Anwendung des neutralen Reduktionsmittels Aluminiumamalgam der weitaus grössere Teil des Bisnitrosylbenzyls durch Spaltung während der Reduktion in salzsaures Benzylamin bezw. freies Benzylamin übergeführt, und nur der kleinere Teil (circa 25—30%) wird ohne Trennung des Moleküls reduciert.

a) Reduktion des Bisnitrosylbenzyls in Chloroformlösung.

Je 10—15 g Bisnitrosylbenzyl werden in einer reichlichen Menge trocknen Chloroforms in Lösung

---

[1]) Ber. 22, 438 (Beckmann), Ann. 257, 224 (Behrend u. Leuchs).

[2]) Ann. 263, 213 (Behrend u. König).

gebracht, und die Lösung auf einmal zu dem in einem Erlenmeyerkolben befindlichen Aluminiumamalgam (circa 3—4 fache Menge des angewendeten Bisnitrosylbenzyls) hinzugegeben.

Man lässt dann, am bequemsten aus einer Bürette, die zur Reduktion berechnete Menge Wasser langsam hinzutropfen, wozu eine Zeit von $1^1/_2$ bis 2 Stunden zu verwenden ist.

Der Inhalt des Kolbens wird durch fortwährendes Schütteln in Bewegung gehalten, und von Zeit zu Zeit, falls er sich über Handwärme erwärmt, mit Eiswasser gekühlt. Nach Beendigung der Reaktion, die daran zu erkennen ist, dass eine Probe abfiltriertes Chloroform, in einem Platinschälchen auf dem Wasserbad verdampft, keinen wesentlichen Rückstand hinterlässt, wird der aus Aluminiumhydroxyd und dem Produkt der Reduktion bestehende graue Schlamm abgesaugt und gut abgepresst. Der Reduktionsschlamm wird zweimal mit 300 bezw. 200 ccm absoluten Alkohol ausgekocht. Der vom Aluminiumhydroxyd abfiltrierte Alkohol scheidet beim Erkalten eine in weissen, rhombischen, fast quadratischen Tafeln krystallisierende Substanz ab.

Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert zeigt der Körper den Schmelzpunkt 225—227°. Er ist in Alkohol und Wasser schwer löslich, noch schwerer in verdünnter Salzsäure.

Die wässrige Lösung reagiert mit Silbernitrat unter Bildung von Chlorsilber. Der Körper ist also ein Chlorhydrat.

Aus der gelblich gefärbten Mutterlauge dieses in Alkohol schwer löslichen salzsauren Salzes fällt, nachdem dieselbe in einer Platinschale auf dem Wasser-

bad zur Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft worden ist, eine grosse Menge durch eine Verunreinigung gelb gefärbter blättriger Krystalle aus.

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol und Nachwaschen mit demselben Lösungsmittel erhält man reinweisse, grossblättrige, dünne Tafeln vom Schmelzpunkt 255°. Sie unterscheiden sich durch ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol, kaltem Wasser und verdünnter Salzsäure scharf von den Krystallen der niedriger schmelzenden Substanz, von denen sie durch die Krystallform kaum zu unterscheiden sind. Ferner entwickeln die Krystalle vom Schmelzpunkt 225°—227° beim längeren Kochen mit verdünnter Salzsäure reichlich Benzaldehyd, während die bei 255° schmelzenden Krystalle durch Kochen mit Salzsäure keine Veränderung erleiden. Auch dieser zweite Körper stellt ein Chlorhydrat vor.

b) Reduktion des Bisnitrosylbenzyls in ätherischer Suspension.

Die Reduktion des Bisnitrosylbenzyls in ätherischer Suspension ist der in Chlorformlösung deshalb vorzuziehen, weil keine Verunreinigung unter Gelbfärbung eintritt, und weil die Trennung der beiden, auch bei dieser Art der Reduktion entstehenden, Substanzen leichter gelingt.

Die relativen Ausbeuten an den beiden Substanzen sind die gleichen wie bei der Reduktion des Bisnitrosylbenzyls in Chlorformlösung.

Je 15 g feinzeriebenes Bisnitrosylbenzyl werden in 150—200 ccm trocknen Äther aufgeschlämmt und auf einmal zu 30—35 g Aluminiumamalgam hinzugefügt. Zur Suspension lässt man, während man gut

schüttelt und zeitweise durch Eiswasser abkühlt, aus einer Bürette die zur Reduktion berechnete Wassermenge hinzutropfen. Nachdem sämtliches Wasser verbraucht ist, wird die ätherische Lösung durch gutes Absaugen auf einer Nutsche vom Aluminumhydroxyd getrennt.

In die mit frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung wird trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Aus dem hierbei ausfallendem Gemenge der beiden salzsauren Salze wird das schwer lösliche Salz durch Lösen in heissem Wasser und Auskrystallisieren gewonnen.

Das leicht lösliche Chlorhydrat bleibt in der Mutterlauge zurück; man verdampft diese in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus wenig absolutem Alkohol um.

Das schwer lösliche Chlorhydrat zeigte, einmal aus verdünnter Salzsäure und einmal aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 232—233°. Abgesehen von dem um einige Grad höheren Schmelzpunkt stimmte der Körper vollkommen in seinen Eigenschaften mit dem bei der Reduktion des Bisnitrosylbenzyls in Chloroformlösung erhaltenen schwerlöslichen Chlorhydrat überein.

Aus der Analyse ergab sich für den niedriger schmelzenden Körper (225—227°, bezw. 232—233°) die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2 . HCl$ einfach, salzsaures Dibenzylhydrazin.

Er zeigt in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse vollkommene Übereinstimmung

mit dem von Curtius[1]) durch energische Reduktion von Benzaldazin mit Natriumamalgam erhaltenen Chlorhydrat des symmetrischen Dibenzylhydrazins. Curtius giebt für das aus Wasser oder Alkohol umkrystallisierte Chlorhydrat den Schmelzpunkt 220 —225° an.

Ein Platindoppelsalz liess sich nicht darstellen; sowohl die wässrige Lösung des Chlorhydrates, wie die alkoholische der Base wurde bei Zugabe von Platinchlorid nach einiger Zeit zersetzt. Auch Curtius erwähnt kein Platindoppelsalz des symmetrischen Dibenzylhydrazins.

Dem leichtlöslichen Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 255° kommt, wie sich aus der Analyse ergab, die Zusammensetzung $C_7H_7NH_2$.HCl salzsaures Benzylamin zu.

Natronlauge machte aus dem Salz das durch seinen charakteristischen Geruch und die Nebelbildung mit concentrierter Salzsäure leicht erkennbare Benzylamin frei.

Mit Platinchlorid bildete das Benzylaminchlorhydrat das schön krystallisierende Platindoppelsalz dieser Base.

Das Bisnitrosylbenzyl ist also durch Aluminiumamalgam sowohl in Chloroformlösung wie in ätherischer Suspension zum Teil ohne Aufspaltung des Moleküls zu symmetrischem Dibenzylhydrazin, zum Teil unter Aufspaltung zu Benzylamin reduciert worden.

I. $(C_7H_7NH)_2$.HCl salzs. Dibenzylhydrazin
Substanz lufttrocken.

---

[1]) Journ. pr. Ch. 62, 92 (1900).

a) 0,1779 g Subst. 0,4398 g CO_2, 0,1128 g H_2O
0,1195 g „ 12,8 ccm N (15°, 712 mm)
0,1112 g „ 0,066 g AgCl

b) 0,1834 g „ 0,4564 g CO_2, 0,1191 g H_2O
0,1531 g „ 16 ccm N (18°, 717 mm)
0,1398 g „ 0,0774 g AgCl

	Ber.	C	67,6	H	6,84	N	11,27	Cl 14,29
*) a)	Gef.		67,42		7,09		11,89	14,67
b)	„		67,87		7,21		11,56	13,7.

II. $C_7H_7NH_2 . HCl$ salzsaures Benzylamin
Substanz lufttrocken.

0,1838 g Subst. 0,3943 g CO_2, 0,1158 g H_2O
0,1174 g „ 10,5 ccm N (18°, 719 mm)
0,1275 g „ 0,1299 g AgCl.

Ber.	C	58,54	H	6,97	N	9,76	Cl	27,74
Gef.	C	58,27		7,00		9,92		25,19.

Das freie Dibenzylhydrazin hat Curtius durch Zusatz von Kalilauge zu einer kalten wässrigen Lösung des Chlorhydrates in flimmernden Blättern vom Schmelzpunkt ca. 47°, die sich ungemein leicht schon in kaltem Alkohol und Äther lösen, erhalten, aber wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht analysiert[1]).

Bei Anwendung von ganz reinem Chlorhydrat und schnellem Arbeiten, gelingt es jedoch, die Base

*) Die unter »a« befindlichen Zahlen beziehen sich auf Dibenzylhydrazinchlorhydrat, erhalten durch Reduktion von Bisnitrosylbenzyl in ätherischer Suspension, die Zahlen unter »b« auf Dibenzylhydrazinchlorhydrat erhalten durch Reduktion von Bisnitrosylbenzyl in Chloroformlösung.

[1]) Journ. pr. Ch. 62, 93 (1900).

in reinem Zustande darzustellen und zu analysieren, und zwar erhält man bei Anwesenheit von Wasser das in Blättern vom Schmelzpunkt 40—45° krystallisierende Hydrat $(C_7H_7NH)_2 . H_2O$, bei Ausschluss von Wasser die in Nadeln vom Schmelzpunkt 65—66° krystallisierende wasserfreie Base $(C_7H_7NH)_2$.

Zur Gewinnung des Hydrates überschichtet man ganz reines Chlorhydrat, das in wenig Wasser suspendiert ist, mit Äther, und setzt durch Hinzufügen von verdünnter Natronlauge die Base in Freiheit.

Die abgehobene ätherische Lösung wird mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und rasch im Vacuum verdampft.

Es bleibt ein mit einzelnen Krystallen durchsetzter Syrup zurück, der nach Zusatz einiger Tropfen Wasser und Abkühlen in Eiswasser zu dem in Blättern krystallisierenden Hydrat der Base erstarrt.

Die Substanz erweicht bei 40° und schmilzt bei 45° unter Trübung; beim Erhitzen über 100° verschwindet die Trübung.

Für die Analyse wurde die kurze Zeit auf Thon gepresste Substanz nochmals mit Äther aufgenommen; der aus der durch ein trocknes Filter filtrierten, ätherischen Lösung zuerst auskrystallisierende Teil wurde zur Verbrennung verwendet. Die Wasserbestimmung der Base wurde durch rasches Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vacuumexsiccator ausgeführt.

$(C_7H_7NH)_2 . H_2O$

0,1754 g Subst. 0,4708 g CO_2, 0,1253 g H_2O
0,1235 g „ 13,4 ccm N (7°, 719 mm)
0,1369 g „ verlor. 0,0109 g H_2O

Ber. C 73,04 H 7,83 N 12,18
Gef. 73,2 7,94 N 12,51

0,1369 g Subst. verloren 0,0109 g H_2O.

Ber. H_2O 7,83
Gef. 7,96

Wasserfrei erhält man die Base dadurch, dass man das Chlorhydrat mit Natronlauge zersetzt, die ausgeschiedene Base mit Äther aufnimmt, den Äther sorgfältig mit frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat trocknet und nach Zusatz von trocknem Ligroïn im Vacuumexsiccator zur Verdunstung hinstellt.

Sie krystallisiert dann in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 65—66° (unter Gasentwickelung und Zersetzung).

$(C_7H_7NH)_2$.

0,1936 g Subst. 0,5624 g CO_2, 0,1354 g H_2O
0,129 g „ 15,65 N (15°, 720,5 mm)
Ber. C 79,25 H 7,55 N 13,21
Gef. C 79,23 7,77 13,63.

Wasserfreie sowohl, wie wasserhaltige Base lösen sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schon in der Kälte mit grösster Leichtigkeit; etwas schwerer löslich sind sie in Ligroïn und Benzol. An der Luft zersetzen sie sich im Laufe weniger Stunden vollkommen unter schwacher Gasentwicklung zu einem hellgelben stark nach Benzaldehyd riechenden Öl. In gut verschlossenen Gefässen lassen sich beide Substanzen einige Tage aufbewahren, im zugeschmolzenen Reagensrohr sogar wochenlang.

Molekulargewichtsbestimmungen mit wasserfreier Base ergaben der Formel $(C_7H_7NH)_2$ entsprechende Resultate.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode im Beckmann'schen Apparate ausgeführt. Als Lösungsmittel diente thiophenfreies, über Chlorcalcium getrocknetes und fraktioniertes Benzol.

I. Subst. 0,1397 g
Lösungsm. 27,655 g
Erniedrigung 0,134°
Const. für Benzol 50

$$M = \frac{50 \cdot 0{,}1397 \cdot 100}{0{,}134 \cdot 27{,}655}$$

Berechnetes Molekulargewicht = 212
Gefundenes „ „ = 188,5

II. Subst. 0,1024 g
Lösungsm. 23,583 g
Erniedrigung 0,107°
Const. für Benzol 50

$$M = \frac{50 \cdot 0{,}1024 \cdot 100}{0{,}107 \cdot 23{,}583}$$

Berechnetes Molekulargewicht = 212
Gefundenes „ „ = 203

Reduktion des Bisnitrosocarons.

Das Bisnitrosocaron ist durch v. Baeyer[1]) durch Behandeln von d-Caron mit Amylnitrit und Acetylchlorid dargestellt worden. Das d-Caron wurde von ihm aus Dihydrocarvon erhalten, das er zunächst durch Addition von Bromwasserstoff in Eisessiglösung in das Dihydrocarvonhydrobromid überführte. Aus

[1]) Ber. 28, 641.

dem Hydrobromid erhielt er durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge das d-Caron[1]).

Es gelang mir auf diese Weise das d-Caron und Bisnitrosocaron darzustellen, doch war die Ausbeute an beiden gering.

In besserer Ausbeute erhielt ich Caron bezw. Bisnitrosocaron nach einer Angabe von Kondakow und Gorbunow[2]) durch Addition von Chlorwasserstoff in Eisessiglösung zu reinem Dihydrocarvon und darauf folgende Abspaltung der Salzsäure aus dem gebildeten Dihydrocarvonhydrochlorid.

Da Kondakow und Gorbunow die Gewinnung des Carons auf diesem Wege nur in skizzenhafter Weise angeben, sei in Folgenden mitgeteilt, wie ich zur Gewinnung des Carons verfuhr.

Zu je 50 g reinem Dihydrocarvon (Siedepunkt 115—117° bei 10 mm) werden bei Zimmertemperatur 350 ccm Eisessig, der bei 0° mit Salzsäure gesättigt worden ist, in Portionen von 50 ccm unter Umschütteln hinzugefügt.

Das Gemisch erwärmt sich schwach und nimmt allmählich eine gelbe, schliesslich eine rotbraune Farbe an. Nach circa zweistündigem Stehenlassen der Flüssigkeit — vorteilhaft ist es von Zeit zu Zeit umzuschütteln — versetzt man die Mischung mit Eis und giesst sie in kaltes Wasser. Das Dihydrocarvonhydrochlorid, das sich als schweres Öl zu Boden setzt, wird durch 5—6maliges Ausäthern isoliert; die ätherische Lösung wird zur Entfernung der freien Salzsäure mit Bicarkonat behandelt und mit wasser-

[1]) Ber. 27, 1919.

[2]) Jour. pr. Ch. 56, 256 (1897).

freiem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Dihydrocarvonhydrochlorid siedet äusserst konstant bei 151—153° bei einem Druck von 23 mm. (Kondakow und Gorbunow 155,5—157° bei 15 mm). Die Ausbeute aus 50 g Dihydrocarvon betrug 50—53 g Dihydrocarvonhydrochlorid.

Zur Gewinnung des Carons versetzt man je 50 g Hydrochlorid mit 175 ccm methyl- oder aethylalkoholischem Kali (1 : 10) und erwärmt zur vollständigen Abspaltung der Salzsäure zwei Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler.

Nach beendigter Reaktion giesst man in kaltes Wasser und nimmt das ausgeschiedene Caron mit Äther auf.

Die ätherische Lösung wird nach der Vorschrift v. Baeyer's zur Entfernung ungesättigter Nebenprodukte solange mit mässig concentrierter eiskalter Permanganatlösung durchgeschüttelt, bis nach einigen Minuten Schütteln die Farbe des Permanganates nicht mehr verschwindet.

Ein zu langes Schütteln der ätherischen Lösung mit Permanganat ist zu vermeiden, da bei längerem Schütteln (ca. 10—15 Minuten) selbst reinster, alkoholfreier Äther, der wochenlang über Natrium gestanden hat, von wässriger Permanganatlösung angegriffen und schliesslich vollkommen oxydiert wird.

Die ätherische Lösung des Carons wird mit Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Caron im Vacuum fraktioniert.

Ausbeute aus 50 g Dihydrocarvonhydrochlorid 30—32 g Caron.

Aus dem auf diese Art dargestellten Caron wurde das Bisnitrosocaron in der v. Baeyer angegebenen Weise durch Mischen mit Amylnitrit und Zugabe von Acetylchlorid in guter Ausbeute erhalten. Die beste Ausbeute erhielt ich stets, wenn ich, nachdem 40 Tropfen Acetylchlorid zu der Mischung von 20 g Caron und 15 g Amylnitrit hinzugefügt waren, und bereits ein grosser Teil der Bisnitrosoverbindung auskrystallisiert war, nochmals 20 Tropfen Acetylchlorid hinzufügte und über Nacht in einer Kältemischung stehen liess.

Ausbeute aus 30 g Caron im günstigsten Falle 15 g Bisnitrosocaron vom Schmelzpunkt ca. 120°.

Das Bisnitrosocaron wurde bereits von v. Baeyer mit Natriumamalgam zu einem Körper von der empirischen Formel $C_{20}H_{32}N_2O_2$, reduziert, den er als Caronbisnitrin bezeichnete[1]).

Da nach dem Verhalten des Bisnitrosylbenzyls bei der Reduktion — teilweise Spaltung in Benzylamin — es nicht ausgeschlossen schien, dass dem Körper vielleicht die einfache Formel $C_{10}H_{16}NO$ zu geben sei, wurde mit einem durch Reduktion des Bisnitrosocarons mit Natriumamalgam gewonnenen Präparat eine Molekurlargewichtsbestimmung ausgeführt.

Zur Anwendung kam die Methode der Siedepunktserhöhung; benutzt wurde dazu der Landsberger'sche Apparat.

Als Lösungsmittel wurde der gewöhnliche käufliche Äther verwendet, der mit Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert worden war.

---

[1]) Ber. 27, 1919.

Subst. 0,3985 g
Lösungsm. 13,5815 g
Siedepunktserhöhung 0,195°.

$$M = 21{,}1 \cdot \frac{0{,}3985}{13{,}5815 \cdot 0{,}195}$$

Gefundenes Molekulargewicht = 318
Berechnetes „ „ = 332
für $C_{20}H_{32}N_2O_2$

Wie die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, ist das Bisnitrosocaron bei der Reduktion also nicht aufgespalten worden.

In ebenso glatter Weise, wie durch Reduktion mit Natriumamalgam erhält man das Caronbisnitrin auch durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in ätherischer Suspension.

2 g feinzerriebenes Bisnitrosocaron werden zu 25 ccm wasserfreiem Äther gegeben und durch Umschütteln in Suspension gehalten.

Die Suspension fügt man zu 8 g Aluminiumamalgam, das sich in einem Erlenmeyerkolben befindet. Hierauf lässt man im Laufe einer Stunde 1,5 ccm Wasser aus einer Bürette zutropfen. Für Kühlung durch Eiswasser ist Sorge zu tragen. Nach Verlauf einer Stunde ist vollkommene Lösung eingetreten. Man schüttelt dann den Inhalt des Kölbchen noch eine Viertelstunde, und trennt die ätherische Lösung des Bisnitrins durch Dekantation und Filtrieren vom Aluminiumhydroxydschlamm und unverbrauchtem Amalgam. Die ätherische mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers das Bisnitrin als ölige, durch Caron verunreinigte Krystallmasse. Ausbeute aus 2 g Bisnitrosocaron $^3/_4$ g Caronbisnitrin. Zur Reinigung

löst man die Krystallmasse in Alkohol, versetzt in der Hitze mit Wasser bis zur Trübung, gibt dann wieder einige Tropfen Alkohol bis zur Lösung hinzu und lässt erkalten.

Das auf diese Weise dargestellte und gereinigte Caronbisnitrin zeigte alle charakteristischen Eigenschaften des durch Reduktion mit Natriumamalgam erhaltenen. Der Schmelzpunkt lag um ca. 10° höher.

Als charakteristisch für das Caronbisnitrin führt v. Baeyer[1]) an, »dass es sich sehr leicht in verdünnten, kalten Mineralsäuren löst, dadurch aber eine Veränderung erleidet, indem Alkalien eine schmierige, nicht krystallisierbare Masse ausfällen.«

Dieses Verhalten hat v. Baeyer vielleicht dazu veranlasst, die Verbindung nicht als Hydrazoderivat des Carons aufzufassen.

Durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Bisnitrins erhält man jedoch in glatter Weise ein Chlorhydrat von der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}N_2O_2 . HCl$ aus dem sich auch die Base wieder unverändert freimachen lässt.

Chlorhydrat des Caronbisnitrins.
$C_{20}H_{32}N_2O_2 . 2HCl$.

Leitet man in die durch Eiswasser gekühlte Lösung des Caronbisnitrins in trocknem Äther trockne Salzsäure bis zur Sättigung ein, so bleibt gewöhnlich die Lösung zunächst klar und erst nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, die beim Reiben der Gefässwand mit einem Glasstab sich schnell vermehren. Manchmal tritt auch sofort beim

[1]) Ber. 28, 645.

Einleiten der Salzsäure Trübung ein, veranlasst durch das ölige Ausfallen des Chlorhydrates, das jedoch sehr leicht durch Reiben mit einem Glasstab zum Krystallisieren zu bringen ist. Seltener fällt das Chlorhydrat sofort krystallinisch aus. Bei zu langem Einleiten von Salzsäure scheint die Substanz verändert zu werden; denn die Krystalle lösen sich dann wieder auf.

Ausbeute aus 1 g Caronbisnitrin 1,3 g salzsaures Salz.

Das Chlorhydrat ist verhältnismässig leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, so gut wie unlöslich in Wasser. Zur Reinigung löst man es entweder in Alkohol und fällt es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser aus oder krystallisiert es aus wenig absolutem Alkohol um.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in langen auf beiden Seiden zugespitzen Prismen von beistehendem Durchschnitt.

Durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man sie in sehr feinen Nadeln.

Sie schmilzt bei 183° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Für die Analyse wurde der Körper aus Alkohol umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator getrocknet.

$C_{20}H_{32}N_2O_2 \cdot 2HCl$

0,1279 g Subst. 0,2819 g CO_2, 01119 g H_2O
0,1204 g „ 8,6 ccm N (17,75°, 718,5 mm)
0,1443 g „ 9,1 ccm N (15°, 719,5 mm)
0,1343 g „ 0,0949 g AgCl

Ber.	C	59,26	H	8,4	N	6,91	Cl 17,53
Gef.		60,11		9,72		7,23	17,48
						6,92	

Die schlecht stimmenden Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff erklären sich jedenfalls durch eine geringe Verunreinigung der Substanz.

Aus dem Chlorhydrat die Base freizumachen gelingt nur schwierig, da das Salz ja so gut wie unlöslich in Wasser ist. Verdünnte kalte Natronlauge ist ohne Einwirkung. Kocht man das Salz einige Minuten mit verdünnter Natronlauge, so lässt sich nach dem Abfiltrieren von der ungelöst gebliebenen Substanz, im Filtrat Salzsäure mit Silbernitrat nachweisen. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand ist noch chlorhaltig, löst sich jedoch ziemlich leicht in Äther. Schmelzpunkt ca. 185°.

Erwärmt man das salzsaure Bisnitrin jedoch mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, so tritt zunächst Lösung ein. Nach kurzer Zeit beginnt jedoch Abscheidung von Chlorkalium, die nach einstündigem Erwärmen beendigt ist. Man giesst dann auf Eis, filtriert die abgeschiedene schwach nach Caron riechende Krystallmasse ab und krystallisiert sie aus verdünntem Alkohol um. Der Schmelzpunkt, 120°—133°, die leichte Löslichkeit in Alkohol, Äther und verdünnten Mineralsäuren, sowie die erneute Bildung des Chlorhydrates beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung zeigten, dass das Ausgangsmaterial wieder zurückgebildet worden war.

Reduktion des Bisnitrosocarons in Chloroformlösung.

Während das Bisnitrosocaron in ätherischer Suspension durch Aluminiumamalgam genau so wie durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Alkohol zum

Caronbisnitrin reduciert wurde, gelang es bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Chloroformlösung ein Reduktionsprodukt zu erhalten, das noch die Hälfte des Sauerstoffs der Nitrosogruppen enthält.

5 g Bisnitrosocaron werden in einem Erlenmeyerkölbchen in 25 ccm trockenen Chloroform gelöst. Die gelblich gefärbte Lösung wird zu 15 g Aluminiumamalgam gegeben, und im Laufe einiger Stunden mit 2 ccm Wasser, das man aus einer Bürette zutropfen lässt, versetzt. Man kühlt mit Eiswasser und schüttelt gut um. Nach Beendigung der Reduktion trennt man die Chloroformlösung durch Abschlämmen und Filtrieren vom Aluminiumhydroxydschlamm und unverbrauchten Amalgam und verdunstet sie im Vacuum.

Es bleibt ein gelb gefärbter stark nach Caron riechender Syrup zurück, aus dem nach mehrtägigem Stehen im Vaccumexsiccator sich gut ausgebildete, scheinbar quadratische Krystalle absetzen. Man trennt die Krystalle vom Öl durch Abpressen auf Thon, löst sie in wenig Methyl- oder -Äthylalkohol und fällt fraktioniert mit Wasser.

Man kann auch den gelb gefärbten Syrup durch Behandeln mit Wasserdampf vom Caron befreien, dann durch Abkühlen mit Eis zum Erstarren bringen, auf Thon pressen und die alkoholische Lösung der Krystalle mit Wasser fällen.

Zur vollkommenen Reinigung löst man in Alkohol, erhitzt die alkoholische Lösung zum Kochen, giebt in der Hitze Wasser bis zur Trübung hinzu und lässt erkalten.

Der Schmelzpunkt der rohen, nur auf Thon abgepressten Substanz liegt bei 73°, die vollkommen gereinigte Substanz schmilzt zwischen 80 und 82°.

Sie löst sich leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther und Ligroïn, so gut wie unlöslich ist sie in Wasser. Sie krystallisiert in gut ausgebildeten, scheinbar tetragonalen, Prismen, die oft Abstumpfung der Kanten durch Pyramiden zeigen.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Substanz ziemlich schwierig, vollkommen erst beim Erhitzen auf. Ein Chlorhydrat durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung darzustellen gelang nicht.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 105° im Luftbad getrocknet, da es sicht zeigte, dass sie trotz Erhitzen über den Schmelzpunkt, abgesehen von einem geringen auf teilweise Verflüchtigung zurückzuführenden Gewichtsverlust, nicht verändert wurde. Beim Impfen mit einem Krystall erstarrte die geschmolzene Substanz wieder.

Aus der Analyse berechnete sich als Formel $C_{20}H_{30}N_2O_3$.

0,2051 g Subst. 0,5241 g CO_2, 0,1702 g H_2O
0,1469 g „ 11,2 ccm N (21°, 718 mm)

Ber.	C	69,39	H	8,67	N 8,09
Gef.		69,69		9,22	8,36

Auch die Molekulargewichtsbestimmung ergab ein dem analytischen Befund sntsprechendes Resultat. Es wurden zwei Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, die eine nach der Gefrierpunkterniedrigungsmethode im Beckmann'schen Apparat, die andere

nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Apparat von Landsberger.

I. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

Lösungsmittel thiophenfreies Benzol.

Subst. 0,1117 g

Lösungsm. 28,77 g

Gefrierpunktserniedrigung 0,065°

Const. für Benzol 50

$$M = \frac{50 \cdot 0{,}1117 \cdot 100}{0{,}065 \cdot 28{,}77}$$

Gefundenes Molekulargewicht = 299

Berechnetes „ „ = 346.

II. Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung.

Lösungsmittel Äther (mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert).

1. Naphtalin: Subst. 0,4585 g

Lösungsm. 15,9165 g

Siedepunktserhöhung 0,505°

Const. für Äther 21,1

$$M = \frac{21{,}1 \cdot 0{,}4585 \cdot 100}{15{,}9165 \cdot 0{,}505}$$

Gefundenes Molekulargewicht = 121

Berechnetes „ „ = 128.

2. $C_{20}H_{30}N_2O_3$: Subst. = 0,3132 g

Lösungsm. = 14,6718 g

Siedepunktserhöhung = 0,145°

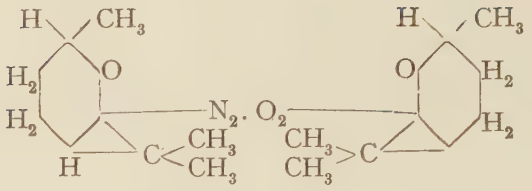
Const. = 21,1

$$M = \frac{21{,}1 \cdot 0{,}3132 \cdot 100}{14{,}6718 \cdot 0{,}145}$$

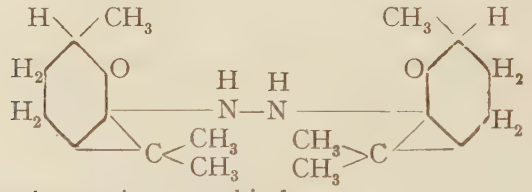
Gefundenes Molekulargewicht = 311

Berechnetes „ „ = 346.

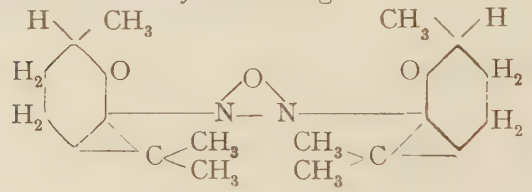
Das Bisnitrosocaron



lässt sich also ausser zum Caronbisnitrin (v. Baeyer) das als Hydrazinderivat aufzufassen ist,



auch zur Azoxyverbindung



reducieren.

Es schien nicht ausgeschlossen, dass durch Spaltung der Verbindung $C_{20}H_{30}N_2O_3$ mit Säuren entweder Caronbisnitrosylsäure oder ein ähnlicher Körper erhalten werden könnte.

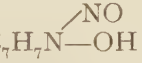
Es gelang jedoch nicht die Verbindung in diesem Sinne zu spalten.

Als 1 g feingepulverte Substanz mit 5 g bei 0° mit Salzsäure gesättigtem Alkohol übergossen wurde, trat unter schwacher Gasentwickelung Lösung ein. Das auf Zusatz von Eiswasser ausfallende Öl wurde mit Äther aufgenommen. Verdünnte Natron-

lauge entzog dem Äther jedoch nur Spuren eines sauren Körpers. Der Äther dagegen hinterliess nach dem Trocknen und Verdunsten ein chlor- und stickstoffhaltiges Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Versuche die Caronbisnitrosylsäure und das Nitroso-β.Benzylhydroxylamin zu reducieren.

Da die Reduktion der Bisnitrosoverbindungen so glatt zu Derivaten des Hydrazins geführt hatte, wurde versucht auch die Caronbisnitrosylsäure, die v. Baeyer aus Bisnitrosocaron mit Salzsäure erhalten hat[1]), sowie das dem Bisnitrosylbenzyl entsprechende, der Caronbisnitrosylsäure analoge Nitroso-β-Benzylhydroxylamin, für das Behrend die Formel



als wahrscheinlichste annimmt[2]), zu reducieren, um eventuell zu einfach substituierten Hydrazinderivaten zu gelangen.

Diese Versuche schlugen jedoch fehl.

Die Caronbisnitrosylsäure lässt sich, wie v. Baeyer angibt, mit Natriumamalgam nicht reducieren; bei dieser Art der Behandlung wird sie unter Gasentwicklung vollkommen zersetzt.

Auch die Reduktion in saurer Lösung gelang nicht. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure

---

[1]) Ber. 28, 643.

[2]) Ann. 263, 217.

zersetzt sich die Säure gleichfalls, unter Bildung eines stark nach Caron riechenden Öles.

Auch bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung liessen sich als Produkte der Reduktion nur Caron und Ammoniak fassen.

Auch bei der Reduktion des Nitroso-β-Benzylhydroxylamins mittelst Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung wurde als einziges Reduktionsprodukt nur Benzylamin bezw. sein salzsaures Salz erhalten.

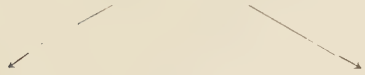
Zusammenfassung und Vergleich der bei der Reduktion der Bisnitrosoverbindungen erhaltenen Resultate.

Die untersuchten Bisnitrosoverbindungen lieferten bei der Reduktion in erster Linie symm. Hydrazinderivate, niedrig schmelzende, leichtlösliche Basen, die hochschmelzende, schwerlösliche Chlorhydrate bilden, ferner Azoxyverbindungen und durch vollkommene Aufspaltung Amine.

1. 1 . 4 . Dichlor . 1 . 4 . Dinitrosocyclohexamethylen.

Hauptprodukt	Nebenprodukt
Hydrazinderivat $C_6H_{10}N_2Cl_2$ Smp. 147°. Leichtlöslich in Alkohol, Äther, Ligroïn, unlöslich in Wasser.	Azoxyverbindung $C_6H_{13}N_2ClO_3$ Smp. 151°.
Salzsaures Salz. Smp. 222°. Schwerlöslich in Alkohol.	

2. Bisnitrosylbenzyl.



symm. Dibenzylhydrazin $(C_7H_7NH)_2 . H_2O$ bezw. $(C_7H_7NH)_2$ Smp. der wasserhaltigen Base ca. 40—45°. Smp. der wasserfreien Base 65—66°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Salzsaures Salz $(C_7H_7NH)_2 . HCl$. Smp. ca. 225—230°. Schwerlöslich in Alkohol, Äther und Wasser. Durch Kochen mit Salzsäure zersetzt.

Benzylamin.

3. Bisnitrosocaron.

Hydrazinderivat $C_{20}H_{32}N_2O_2$ (Caronbisnitin v. Baeyer). Smp. ca. 120—130°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Salzsaures Salz $C_{20}H_{32}N_2O_2 . 2HCl$ Smp. 183°. Schwerlöslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Durch überschüssige Salzsäure zersetzt.

Azoxyderivat $C_{20}H_{30}N_2O_3$ Smp. 80—82°. Leichtlöslich in allen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Zur Kenntnis der wasserfreien Blausäure.

Verhalten von wasserfreier Blausäure gegen Eisessig und Salzsäure. Neue Darstellungsweise von Formamid.

Wie bekannt nimmt die wasserfreie Blausäure unter den Nitrilen eine Sonderstellung ein, indem sie die Eigenschaften einer schwachen Säure und die eines Nitrils zu gleicher Zeit besitzt.

Die Nitrile gehen beim Vermengen mit einer molekularen Menge Eisessig und Einleiten von trockner Salzsäure in das Gemisch, wie Colson am Acetonitril und Propionitril gezeigt hat[1]), in die einfach salzsauren Salze der entsprechenden Amide über.

Auch die wasserfreie Blausäure zeigt Eisessig-Salzsäure gegenüber das typische Verhalten eines Nitrils, indem sie glatt verseift wird unter Bildung von salzsaurem Formamid, während der Eisessig in Acetylchlorid übergeführt wird.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein molekulares Gemenge von Blausäure und Eisessig zunächst das Salz $HCONH_2 . HCl$, das jedoch äussert rasch unter Abgabe von Salzsäure in das Salz $(HCONH_2)_2 . HCl$ übergeht.

Ein krystallinisches Additionsprodukt des Formamids und der Salzsäure, das beim Einleiten von

[1]) Bl. [3] 17, 57; A. ch. [7] 12, 251

Salzsäure in abgekühltes Formamid entsteht, wird von Wallach erwähnt[1]); dasselbe zersetzt sich nach seiner Angabe beim Erwärmen leicht in Kohlenoxyd und Chlorammonium; die Reaktion ist jedoch anscheinend von Wallach nicht näher verfolgt worden.

Claisen und Matthews[2]) erhielten aus wasserfreier Blausäure und rauchender Salzsäure, die sie in einer Kältemischung längere Zeit stehen liessen, unter reichlicher Ausscheidung von Salmiak eine dickliche Flüssigkeit, aus der sie durch Destillation freies Formamid erhielten.

Verbindungen $HCONH_2 . HCl$ und $(HCONH_2)_2 . HCl$.

50 g wasserfreie Blausäure und 111 g Eisessig (je ein Molekül) werden gemischt und in die durch eine Kältemischung gut abgekühlte Flüssigkeit wird sorgfältig getrocknete Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet.

Nach mehrstündigem Einleiten scheidet sich die Verbindung $HCONH_2 . HCl$ in schönen langen, flachen Nadeln quantitativ aus. Man kann die Mischung von Blausäure und Eisessig auch mit einem dem Volumen des Eisessigs gleichen Volumen absolut trocknen Äther verdünnen. Die ausgeschiedenen Krystalle lassen sich dann leichter filtrieren und vom Acetylchlorid befreien; doch ist die Ausbeute an salzsauren Formamid dann etwas geringer, da der Körper in Äther nicht ganz unlöslich ist.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden schnell abfiltriert, mit vollkommen trockenem Äther ge-

[1]) Ber. 15, 210.

[2]) Ber. 16, 311,

waschen und nach ganz kurzem Stehen im Exsiccator sofort verbrannt.

$HCONH_2 . HCl$

0,2332 g Subst. 0,1299 g CO_2, 0,1203 g H_2O
0,2817 g „ 44,8 ccm N (15°, 710 mm)
0,3511 g „ 0,5827 g AgCl

Ber.	C	14,72	H	4,91	N	17,18	Cl 43,56
Gef.		15,19		5,73		17,61	41,07

Das salzsaure Salz $HCONH_2 . HCl$ verliert rapid Salzsäure und geht beim Stehen in trockner Luft, schneller im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure in das viel beständigere Salz $(HCONH_2)_2 . HCl$ über.

$(HCONH_2 .)_2HCl$

1. 0,2045 g Subst. 0,1375 g CO_2, 0,1115 g H_2O
0,1625 g „ 32,3 ccm N (16°, 721 mm)
0,1752 g „ 0,205 g AgCl

2. 0,1861 g Subst. 0,1288 g CO_2, 0,1005 g H_2O
0,1554 g „ 30,2 ccm N (15°, 723 mm)
0,1535 g „ 0,1818 g AgCl

Ber.	C	18,97	H	5,53	N	22,14	Cl 28,07
Gef.		18,34		6,05		22,28	28,94
		18,87		6,00		22,18	29,3.

Beide Salze sind äusserst hygroskopisch und zerfliessen an der Luft unter Zersetzung in kurzer Zeit vollkommen. Umkrystallisieren lassen sich beide nicht, da sie durch alle Lösungsmittel verändert werden.

Beim Übergiessen des salzsauren Formamids mit Alkohol entsteht das freie Formamid. Dabei scheidet sich Chlorammonium ab, welches durch Zerfall eines Teiles des Amids entsteht. Vervollständigt wird die Reaktion durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach dem Abfiltrieren vom Chlorammonium und

Verdampfen des Alkohols hinterbleibt das Formamid als gelbes Öl, das im Vacuum bei 105° siedete. In einer Kältemischung erstarrte das Destillat zu einer farblosen Krystallmasse. Die Analyse ergab Übereinstimmung mit den für Formamid berechneten Zahlen.

$HCONH_2$

0,2413 g Susbt. 0,235 g CO_2, 0,1502 g H_2O
0,3188 g „ 86,4 ccm N (14°, 729 mm)

Ber. C 26,73 H 6,67 N 31,11
26,56 6,91 30,92.

Die Bildung des Formamidchlorhydrates $(HCONO_2)_2 . HCl$ aus der so leicht zugänglichen und in beliebiger Menge darstellbaren, wasserfreien Blausäure bietet eine sehr gute und bequeme Methode zur Darstellung eines sehr reinen Formamides. Die Ausbeute an Formamidchlorhydrat aus Blausäure ist so gut wie quantitativ; die Ausbeute an freiem Formamid aus dem Chlorhydrat beträgt circa 70—80%.

Zur Gewinnung des freien Formamides übergiesst man das salzsaure Salz $(HCONH_2)_2HCl$ mit wenig absolutem Alkohol und giebt bei Kühlung durch Eiswasser und unter gutem Umschütteln die erforderliche Menge alkoholisches Kali oder Natriumalkoholat zu.*)

Nachdem man einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt hat, filtriert man vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab, verdampft den Alkohol im Vacuum bei

*) Die zur vollkommenen Zersetzung nötige Menge Natriumalkoholat oder alkaholisches Kali ermittelt man durch Titration des Chlorgehaltes des salzsauren Formamids mit $\frac{1}{10}$-Normalsilbernitratlösung. Auch macht sich ein Überschuss an Alkali beim Freimachen des Formamids sofort durch schwache Ammoniakentwickelung bemerkbar.

40° und fraktioniert das zurückbleibende Formamid bei vermindertem Druck.

Wasserfreie Blausäure und koncentrierte Schwefelsäure.

Das Verhalten der wasserfreien Blausäure gegen koncentrierte Schwefelsäure ist von Gautier studiert worden[1]; Gautier beobachtete beim Mischen von wasserfreier Blausäure und koncentrierter Schwefelsäure und Erwärmen im Einschlussrohr auf 25—30° nur die Bildung einer harzigen Masse neben Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

Die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure auf Nitrile wurde von Kraft und Bourgeois[2]), sowie von Eitner[3]) untersucht. Letzterer fand unter den Einwirkungsprodukten von rauchender Schwefelsäure auf Acetonitril einen Körper von der Formel $(CH_3CN)_2 . SO_3 . H_2O$.

Wasserfreie Blausäure wird bei der Einwirkung von gewöhnlicher koncentrierter Schwefelsäure in ziemlich glatter Weise zu saurem schwefelsauren Formamid $HCONH_2 . H_2SO_4$ verseift.

Bringt man wasserfreie Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur in einem Kolben mit einem Überschuss von koncentrierter Schwefelsäure zusammen, so tritt nach einiger Zeit eine äusserst heftige Reaktion ein, die zum Herausschleudern des Kolbeninhaltes führen kann. Es entweichen grosse Mengen Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd; im Kolben bleibt eine syrupöse, farblose nach einiger Zeit krystallisierende

---

[1]) Ann. 145, 118.

[2]) Ber. 25, 476.

[3]) Ebenda.

Masse zurück. Reiben mit einem Glasstab befördert die Krystallisation des Syrupes.

Weniger heftig verläuft die Reaktion, wenn man das Gemisch von Blausäure und Schwefelsäure durch Eiswasser abkühlt; noch leichter lässt sich die Reaktion dadurch mässigen, dass man die Blausäure mit dem vierfachen Volumen absoluten Äther verdünnt.

Es bildet sich dann nach einiger Zeit, manchmal erst nach einigen Tagen ein in Äther unlöslicher Syrup, der nach längerem Stehen in prachtvollen, zu grossen Büscheln, verwachsenen Nadeln krystallisiert. Immer bilden sich aber auch Kohlensäure und schweflige Säure. Ausbeute aus 20 g Blausäure 60 g $HCONH_2 . H_2SO_4$ (Theorie 106 g).

Die Substanz lässt sich aus keinem Mittel umkrystallisieren; sie wurde deshalb für die Verbrennung nur mit Äther nachgewaschen und nach kurzem Stehen im Vacuumexsiccator verbrannt. An der Luft zersetzen sich die Krystalle sehr rasch unter Abgabe von Kohlendioxyd und schwefliger Säure, ziehen äusserst begierig Wasser an und zerfliessen nach kurzer Zeit vollkommen.

$HCONH_2 . H_2SO_4$

1. 0,2869 g Subst. 0,0918 g CO_2, 0,101 g H_2O
   0,19 g „ 18 ccm N (13°, 716 mm)
2. 0,2193 g „ 0,0651 g CO_2, 0,0863 g H_2O
   0,2601 g „ 24,4 ccm N (14°, 718 mm)
   0,1789 g „ 0,2993 g $BaSO_4$
3. 0,2102 g „ 0,0646 g CO_2, 0,0768 g H_2O
   0,14 g „ 14,5 ccm N (16°, 719 mm)
   0,2904 g „ 0,4778 g $BaSO_4$

Ber.	C	8,4	H	3,5	N	9,79	S 22,38
Gef.		8,72		3,91		10,65	
		8,09		4,37		10,54	22,97
		8,38		4,05		11,57	22,59

Mit Natriumalkoholat zersetzt liefert das saure Formamidsulfat Formamid, wie das Verhalten des gewonnenen Öles und eine Stickstoffbestimmung desselben zeigte.

$HCONH_2$.

0,2452 g Subst. 68,8 ccm N (18°, 710 mm)

Ber. N 31,07

Gef. 30,75

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Körpers $HCONH_2 . H_2SO_4$ gegen absoluten Alkohol.

Während die Chlorhydrate des Formamids mit Alkohol Chlorammonium und freies Formamid liefern, zerfällt das saure Sulfat bei der Behandlung mit Alkohol in saures Ammoniumsulfat, Kohlenoxyd, Wasser und alkoholschwefelsaures Ammonium im Sinne der Gleichung:

$$2HCONH_2 . H_2SO_4 + C_2H_5OH \rightarrow NH_4NSO_4 + 2CO + NH_4(C_2H_5)SO_4 + H_2O$$

Bei der Zersetzung von 40 g $HCONH_2 . H_2SO_4$ mit 200 ccm absolutem Alkohol bildeten sich 12 g Ammoniumbisulfat (berechnet 16 g) und 14 g aethylschwefelsaures Ammoniak (ber. 20 g).

Dabei entwich Kohlenoxyd, das über Kalilauge aufgefangen, sich leicht identifizieren liess.

Das saure Formamidsulfat löst sich in absolutem Alkohol zunächst auf, und man kann es durch Fällen mit absolutem Äther ziemlich unverändert wiedergewinnen. Schon nach kurzer Zeit jedoch trübt sich die Flüssigkeit und Ammoniumbisulfat fällt aus; die

Fällung wird durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt.

Das Filtrat vom Ammoniumbisulfat wird im Vacuum bei 40° verdampft. Es bleibt ein bräunlich oder rötlich gefärbter Syrup zurück, der in Eis abgekühlt bald zu blättrigen Krystallen erstarrt. Aus der Analyse ergab sich, dass äthylschwefelsaures Ammoniak vorlag.

Die Eigenschaften, leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol, Unlöslichkeit in Äther, sowie der Schmelzpunkt 99—100° stimmten mit den Angaben von Kraft[1]) überein, der das äthylschwefelsaure Ammoniak aus Amidosulfonsäure und Äthylalkohol erhielt.

Kraft giebt als Schmelzpunkt 99° an.

Für die Analyse wurde das äthylschwefelsaure Ammoniak aus wenig Alkohl umkrystallisiert, mit Äther gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

$(C_2H_5)NH_4 . SO_4$

1. 0,148 g Subst. 0,0907 g CO_2, 0,0814 g H_2O
   0,1287 g „ 12,4 ccm N (14,5°, 717 mm)
   0,106 g „ 0,1746 g $BaSO_4$
2. 0,2018 g „ 0,1217 g CO_2, 0,1202 g H_2O
   0,1665 g „ 15,2 ccm N (24°, 719 mm)
   0,137 g „ 0,2223 g $BaSO_4$

Ber.	C	16,78	H	6,29	N	9,79	S 22,38
Gef.		16,71		6,11		10,79	22,62
		16,45		6,62		9,93	22,28

Zur Controlle wurden noch das methylschwefelsaure Ammonium, das den Schmelzpunkt 134° (Kraft 135°), sowie das isobutylschwefelsaure Ammonium, das den Schmelzpunkt 213—215° (Kraft 215°) zeigte,

[1]) Ber. 25, 474.

in gleicher Weise wie das äthylschwefelsaure Ammoniak dargestellt.

Auch mit anderen Alkoholen, wie Amylalkohol und Benzylalkohol, reagiert das Formamidsulfat in gleicher Weise wie mit Äthylalkohol, und es gestattet daher dieser Körper die Darstellung jedes beliebigen alkylschwefelsauren Ammoniumsalzes bezw. durch Umsetzung mit Baryum oder Bleicarbonat jeder freien Alkylschwefelsäure in einfacher und glatter Weise.

Lebenslauf.

Ich, Karl Gundlach, wurde am 29. März 1878 als Sohn des Kassierers Friedrich Gundlach in Eisenach i. Th. geboren. Von Ostern 1887 an besuchte ich das humanistische Gymnasium zu Eisenach, das ich Ostern 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte nun an der Universität zu Jena zunächst Geologie, später Chemie. Vom S. S. 1898 bis W. S. 1904/05 setzte ich das Studium der Chemie an der Universität München fort. Vom S. S. 1900 bis W. S. 1903/04 war ich als Assistent an der analytischen Abteilung des chemischen Laboratoriums des Staates tätig.